

No title available**Publication number:** JP2000101161 (A)**Also published as:****Publication date:** 2000-04-07

JP3008940 (B2)

Inventor(s):**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:****- international:** B09B3/00; H01L41/22; H03H3/02; B09B3/00; H01L41/22; H03H3/00; (IPC1-7): B09B3/00; H01L41/22; H03H3/02**- European:****Application number:** JP19980270864 19980925**Priority number(s):** JP19980270864 19980925**Abstract of JP 2000101161 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the separation and recovery of an electronic device by a method wherein a process, wherein the device is put in an organic solvent to dry the device and thereafter, the device is exposed to a high-temperature atmosphere and lastly, the device is put in an acid, is used. **SOLUTION:** An electronic device using a lead-containing piezoelectric material is put in an organic solvent and after a packaging resin is dissolved with the organic solvent, the device is dried to expose the device to a high- temperature atmosphere. The left organic compound is subjected to oxidative destruction and at the same time, inorganic compounds being used as the aim at adhesion, such as glass frit and a solder in a silver baking electrode, are fused to remove the inorganic compounds and to contrive to take off an adhesive substance from the device.; Lastly, the lead-containing piezoelectric material and the electrode only are put in an nitric acid to dissolved the material and the electrode to recover the material and the electrode separately from each other. Thereby, the reuse of the materials, such as the organic substance and the metallic electrode, is facilitated.

* 特許 (公報) のみ

* 特許 (公報), 機械式

* 特許 (公報), 全般

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-101161

(P2000-101161A)

(43)公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51)Int.Cl'

H 01 L 41/22
B 09 B 3/00
H 03 H 3/02

識別記号

Z A B

F I

H 01 L 41/22
H 03 H 3/02
B 09 B 3/00

テ-ヨ-ト(参考)

Z A B Z 5 J 1 0 8
B
3 0 4 Z

審査請求 有 請求項の数7 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-270864

(22)出願日 平成10年9月25日(1998.9.25)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 表 篤志

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1
号 桜下技研株式会社内

(72)発明者 桑田 純

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1
号 松下技研株式会社内

(74)代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

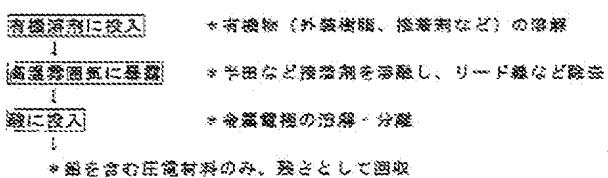
Fターム(参考) 5J108 M01

(64)【発明の名称】 鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法

(57)【要約】

【課題】 電子デバイスの分離回収を容易に行う

【解決手段】 鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法として、第一に有機溶剤に投入し、乾燥後高湯霧閉気に暴露し、最後に酸に投入する連続したプロセスを用いている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスにおいて、第一に有機溶剤に投入し、乾燥後高温雰囲気暴露し、最後に酸に投入するプロセスを用いて電子デバイスを分離し回収を行うことを特徴とする分離・回収方法。

【請求項2】 有機溶剤が第2種有機溶剤の少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項1記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法。

【請求項3】 有機溶剤投入時に、超音波を使用することを特徴とする請求項1または2記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法。

【請求項4】 高温雰囲気の温度が300度以上800度以下であることを特徴とする請求項1または2または3記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法。

【請求項5】 酸が硫酸、硝酸、塩酸のうち少なくとも1つを含む酸であることを特徴とする請求項1または2または3または4記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法。

【請求項6】 鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスが圧電振動子及び発音体及び音声検出器及びセラミックフィルタ及びアクチュエータ及び圧電トランジスタであることを特徴とする請求項1または2または3または4または5記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法。

【請求項7】 鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、水を用いた超臨界流体を用いて高分子材料を分解するプロセスを含むことを特徴とする分離・回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、圧電材料を用いた電子デバイスは、携帯電話やコンピュータの電子デバイスとして多く用いられている。具体的には圧電振動子及び発音体及び音声検出器及びセラミックフィルタ及びアクチュエータ及び圧電トランジスタなどである。これらの電子デバイスに用いられている圧電材料のほとんどが鉛を含む圧電材料でありペロブスカイト構造を有することを特徴としている。

【0003】その歴史は古く特にジルコン酸鉛($PbZrO_3$)とチタン酸鉛($PbTiO_3$)の混合系であるPZTは非常に高い圧電特性を示すことは幾知の事実となっている。PZTは現在に至るまで、第3の組成物として複合ペロブスカイト型酸化物をさらに混合したり、新たに添加物を加えるなどして、それぞれのデバイス用途に対応した形で研究開発が行われ、よりいっそうの特性

の向上が図られてきた。

【0004】その結果、鉛を含む圧電材料は他の圧電材料と比較した時に、明白な特性の優位性を現在も維持し続けており、上記の電子デバイスに欠かすことのできない最適な材料として利用されているのが現状である。

【0005】一方、近年世界的に環境問題がとりあげられ、ダイオキシンに代表される環境ホルモンに対する規制、発生源となるハロゲン(主に塩素)を含む物質の規制が厳しくなっている。またオゾン層を破壊するフロンに対しても代替えフロンの開発が急速に進むなど21世紀に向けて環境に配慮した研究開発・商品開発が要望されているのが現状である。

【0006】上記のように通常使用されている電子デバイスには鉛化合物が含まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は近年の環境問題へ対応を目的とし、鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスへの要望に対して、電子デバイスの分離回収を容易に行なうことを可能とし高圧電特性・高信頼性を有する材料を従来どおりに使用可能すると同時に、電極材料・外装樹脂などについても容易な分離・回収方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには本発明は、鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスにおいて、第一に有機溶剤に投入し乾燥後高温雰囲気に暴露し、最後に酸に投入するプロセスを用いることを特徴とし、高圧電特性・高信頼性を有する材料を従来どおりに使用可能すると同時に、電子デバイスを構成する電極材料・外装樹脂などについても分離回収を容易に可能とし、産業廃棄物の削減にも貢献するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】請求項1記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法は、第一に有機溶剤に投入し、乾燥後高温雰囲気に暴露し、最後に酸に投入する連続したプロセスを用いて電子デバイスを分離し回収を行うことを特徴とする。

【0010】請求項2記載の分離・回収方法は、請求項1記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、有機溶剤が第2種有機溶剤の少なくとも1種類を含むことを特徴とする。

【0011】請求項3記載の分離・回収方法は、請求項1または2記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、有機溶剤投入時に、超音波を使用することを特徴とする。

【0012】請求項4記載の電子デバイスの分離・回収方法は、請求項1または2または3記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、高温雰囲気の温度が300度以上800度以下であることを特徴とする。

【0013】請求項1記載の電子デバイスの分離・回収方法は、請求項1または2または3または4記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、酸が硫酸、硝酸、塩酸のうち少なくとも1つを含む酸であることを特徴とする。

【0014】請求項6記載の電子デバイスの分離・回収方法は、請求項1または2または3または4または5記載の鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスが圧電振動子及び発音体及び音声検出器及びセラミックフィルタ及びアクチュエータ及び圧電トランスであることを特徴とする。

【0015】請求項7記載の電子デバイスの分離・回収方法は、鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法において、水を用いた超臨界流体を用いて高分子材料を分解するプロセスを含むことを特徴とする。

【0016】図1にこの発明の実施例におけるフローチャートを示す。鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスの分離・回収方法として、第一に有機溶剤に投入し、乾燥後高温雰囲気に暴露し、最後に酸に投入する連続したプロセスを用いている。

【0017】図2は本発明の圧電材料の一つである強誘電性ペロブスカイト型酸化物の相図である。ここで強誘電性ペロブスカイト型酸化物(1)は、チタン酸鉛(化学式 $PbTiO_3$ を以降PTと略す)とジルコニア酸鉛(化学式 $PbZrO_3$ を以降PZと略す)とマグネシウムニオブ酸鉛(化学式 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ を以降PMNと略す)の組成物を強誘電性ペロブスカイト型複合酸化物として、所望の圧電材料を得る。

【0018】いわゆるPZT系は $xPbTiO_3 - (1-x)PbZrO_3$ の組成式で表され、xが0.42から0.48の範囲に正方晶系と菱面体晶系の相境界が存在する。図2に示した圧電材料は、これにPMNを添加した三成分系の材料で、 $xPbTiO_3 - yPbZrO_3 - (1-x-y)PbMnO_3$ の組成式で表され詳細に研究されており(例えば、GUCHIらによるJ. American Ceramic Society Vol. 48 No. 12の630ページ～639ページ)、 $1-x-y$ をzで表すと図2の相図に示すように(x, y, z) = (0.4375, 0.125, 0.4375)で示される3重点付近で大きな圧電特性をもつ圧電材料である。

【0019】上記以外にもPZT系材料の特性の改善・改良を図るために、さまざまな三成分系の材料が一般的に知られている。また、同じ目的で各種の添加剤や、鉛を他の元素(Ba, Srなど)で一部置換するなどして、現在さまざまな電子デバイスに応用されている。

【0020】これらを用いた電子デバイスは、長期間の研究開発により特性の向上や工程の工夫が図られ、電極構成、リード線の取り付け、外装などがより複雑な構造になってきている。そのため、これら電子デバイスの分離・回収が困難となっており産業廃棄物として現在処理

されている。

【0021】これらの電子デバイスの分離回収方法として、本発明は第一に有機溶剤に投入しこれにより、外装樹脂などの有機化合物を溶解する。有機溶剤は多種多彩に存在しているが、代表的に使用される有機溶剤は、労働安全衛生法施行令に定められており、これらは有機溶剤中毒予防規則において、第1種第2種第3種に分類されている。この中で、第1種有機溶剤はクロムや臭素を含む。また第3種有機溶剤は、石油類であり可燃性、揮発性が高く工業用に大量に使用するものとしては適さないと考えられる。

【0022】そこで本発明で使用する有機溶剤は、環境負荷が比較的少なく可燃性・揮発性も比較的小さい第2種有機溶剤を使用する。また、選択にあたっては、所望の有機化合物を短時間で容易に溶解するものを事前に確認し選択しておくことが望ましい。さらに、有機溶剤に投入時には超音波を使用することにより短時間での溶解が可能となる。

【0023】本発明は第二のプロセスとして、有機溶剤で外装樹脂を溶解後、乾燥し高温雰囲気に暴露する。これは、残った有機化合物を酸化分解すると同時に、銀焼付け電極中のガラスフリットや半田など、接着を目的として使用されている無機化合物を溶融することで、無機化合物の除去と接着物(リード線など)をデバイスからはずすことを目的としている。

【0024】デバイス中に含まれる高温で溶融しかつ主に接着を目的とした無機化合物は半田、あるいはガラスフリットに代表されるように300～800度に融点を持つものが多い。800℃以上では多くの金属が酸化反応を起こすため300～800℃に融点をもつものが使用されていると考えられる。本発明第二プロセスの高温雰囲気の暴露は、この理由から300～800℃の温度範囲に設定することで十分な効果を得ることができる。

【0025】本発明の分離回収方法は、最後に酸に投入する。第二のプロセスを終了した状態で、電子デバイスは鉛を含む圧電材料と電極(主に銀)のみとなっている。これを硝酸に投入すると銀は硝酸銀となって酸中に溶解する。他の材料の電極も同様に酸を最適に選択することで、溶解が可能である。これらに使用される酸は、電極を溶解することを目的としており、強酸(硫酸、塗酸、硝酸)を少なくとも1種類含むことが必要となる。また、圧電材料は酸には全く溶解しないので、慘に投入することで圧電材料と電極が容易に分離・回収が可能である。

【0026】これらの連続したプロセスを用いることで、有機化合物は有機溶剤に溶解した形で分離回収され、リード線や半田は高温雰囲気において分離回収し、金属の電極は酸に溶解した状態で分離回収される。最終的に、鉛を含む圧電材料のみが残るので鉛を含む材料単独での分離回収が可能となる。この結果、現状の産業廃

棄物の削減と同時に、有機物、金属電極、圧電材料などを単独で回収できるため各々の材料の再利用が容易に可能となる。

【0027】超臨界流体は、物質を臨界温度以上に保ち、臨界圧力付近に加圧した状態をいう。この時、圧力すなわち物質の密度を調整することで超臨界流体内の試料の溶解度を調整することが可能である。この性質は超臨界流体クロマトグラフィに応用されているが、我々はこの有機材料の分解効果を本プロセスでの応用を試みた。超臨界流体は、有機溶剤だけでなく二酸化炭素やベンタンなどの炭化水素なども利用することが可能である。我々はさまざま超臨界流体のうち、環境への影響のない水を超臨界流体に最も注目しており、これを用いることにより有機溶剤を全く使用することなく電子デバイスの分離回収が可能となる。

【0028】以下、本発明の実施例について説明する。なお、この発明の効果は実施例に記載の電子デバイスの分離回収方法に限定されるものではない。

【0029】(実施例1)図3に本発明の実施例における発音体の一例を示した。

【0030】発音体は、有機化合物(通常高分子化合物)や金属のケース中に圧電振動子を配置した構造をもつ。圧電振動子は、圧電材料の両面に電極を設け金属板に貼り付けただけの簡単な構造となっている。

【0031】これら発音体のうち金属ケースの発音体を本発明の分離回収方法プロセスを用いて、分離回収を行

った。

【0032】まず第一のプロセスとして、有機溶剤にテトラヒドロフランを用い、超音波中に5分間発音体を投入した。この時、リード線の被覆と、圧電振動子と金属板の接着剤および圧電振動子をケースに接着している接着剤が溶剤によって溶解した。

【0033】つぎに発音体をとりだし80°Cで30分乾燥を行ったあと、450°Cの高温雰囲気に投入した。このとき、リード線と圧電振動子間の半田が溶解するので、リード線を容易にとりはずすことができた。

【0034】最後に本発音体を高温中から取り出し、冷却後、銀電極の溶解を目的として硝酸に投入した。30分投入したところ、銀だけが硝酸銀となって溶解したので、圧電材料のみを単独で回収した。

【0035】(実施例2)図4に本発明の実施例におけるバイモルフ型アクチュエータの一例について示した。基本構成は圧電素子を積層した形であって、圧電振動子を一点以上で支えて音声振動を検出できる構造にしている。

【0036】バイモルフ型アクチュエータに対して、本発明のプロセスを用いて、鉛を含む圧電材料のみを単独で回収を行った。それその過程で(表1)に示す有機溶剤、高温雰囲気、酸を用いたところ、容易に圧電材料の回収が可能であった。

【0037】

【表1】

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
有機溶剤	○	×	○	○
超音波あり○	メチルエチ	テトラヒド	トルエン	テトラヒド
超音波なし×	ルケトン	ロフラン		ロフラン
高温暴露条件	500°C 10分	500°C 10分	650°C 5分	460°C 30分
酸	硝酸	硝酸	モネ	モネ

【0038】(実施例3)図5に弾性板と圧電素子との積層型アクチュエータの一例について示した。図5と同様に一部を支えて音声振動を検出することができる構造にしている。

【0039】弾性板と圧電素子との積層型アクチュエータに対して、本発明のプロセスを用いて、鉛を含む圧電材料のみを単独で回収を行った。それその過程で(表1)に示す有機溶剤、高温雰囲気、酸を用いたところ、容易に圧電材料の回収が可能であった。

(実施例4)図6に本発明の実施例における超音波探触子のアレイ構造の一例について示した。

【0040】超音波探触子のアレイに対して、本発明のプロセスを用いて、鉛を含む圧電材料のみを単独で回収を行った。それその過程で(表1)に示す有機溶剤、高温雰囲気、酸を用いたところ、容易に圧電材料の回収が可能となった。

(実施例5)図7に圧電トランスの一例について示した。

【0041】圧電トランスに対して、本発明のプロセスを用いて、鉛を含む圧電材料のみを単独で回収を行った。それその過程で(表1)に示す有機溶剤、高温雰囲気、酸を用いたところ、容易に圧電材料の回収が可能となった。

【0042】(実施例6)次に水を使用した超臨界流体を用いて、実施例1と同様の発音体の分離回収を行った。

【0043】最初に、水に発音体を投入し、これを50°C以上に加圧し超臨界流体とした。この状態で30分間保持したところ、リード線の被覆と、圧電振動子と金属板の接着剤および圧電振動子をケースに接着している接着剤が超臨界流体によって溶解した。

【0044】これを減圧後、実施例1と同様に80°Cで30分の乾燥を行い、450°Cの高温雰囲気投入によりリード線と圧電振動子間の半田が溶解した。この時、リード線を容易にとりはずすことができた。

【0045】最後に本発音体を高温中から取り出し、冷

却後、硝酸に投入した。30分投入したところ、錫だけが硝酸銀となって溶解したので、圧電材料のみを単独で回収した。

【0046】このように超臨界流体を用いることにより、有機溶剤を全く使用せずに電子デバイスの分離回収を容易に行うことが可能となった。

【0047】

【発明の効果】この発明は、鉛を含む圧電材料を用いた電子デバイスにおいて、第一に有機溶剤に投入し、乾燥後高温雰囲気に暴露し、最後に酸に投入するプロセスを用いて電子デバイスを分離し回収を行うことを特徴とする分離・回収方法であって、これらの連続したプロセスを用いることで、デバイス中の有機化合物は有機溶剤に溶解・分離され、リード線や半田は高温雰囲気においてデバイスより分離回収し、金属の電極は酸に溶解した状態で分離回収される。

【0048】最終的に、鉛を含む圧電材料のみが残るので鉛を含む材料単独での分離回収が可能である。本発明によれば、現状の産業廃棄物の削減と同時に、有機物、金属電極などの材料の再利用が容易に可能となる。

【0049】本発明の効果は実施例に記述したした溶剤、高温雰囲気、酸に限定されることはない。また、電子デバイスも、圧電振動子、発音体、超音波検出器用、

アクチュエータに限定されることはいうまでもないない。例えば、音声検出器や加速度検出器用、セラミックフィルタの圧電素子に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】鉛を分離回収する方法を示した図

【図2】T-PZ-PMNの相図

【図3】発音体・レシーバの概略図

【図4】バイモルフ型アクチュエータあるいは加速度センサ概略図

【図5】積層型アクチュエータあるいは加速度センサ概略図

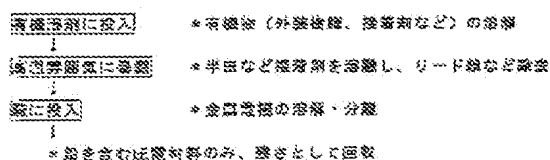
【図6】超音波探触子アレイ構造の概略図

【図7】圧電トランスの概略図

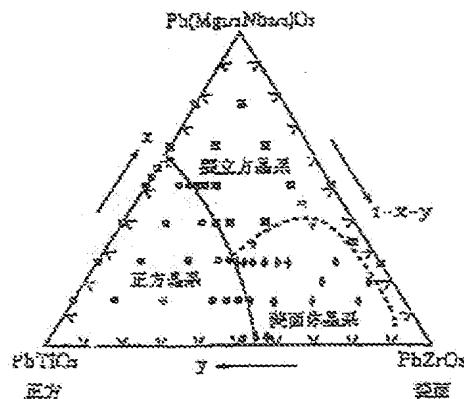
【符号の説明】

- 1 強誘電ペロブスカイト型酸化物
- 2 金属電極
- 3 振動板
- 4 発音孔
- 5 メッシュ状背面孔
- 6 共鳴筐体
- 7 支持部
- 8 弹性体

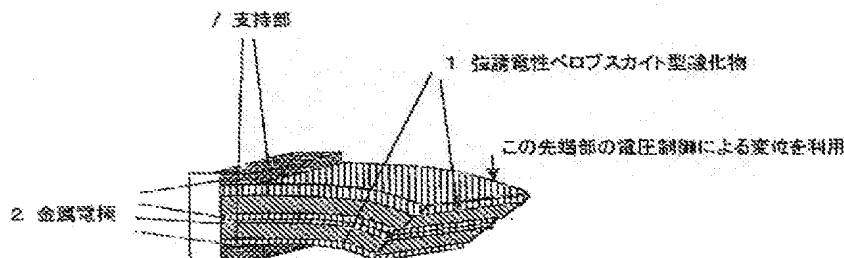
【図1】



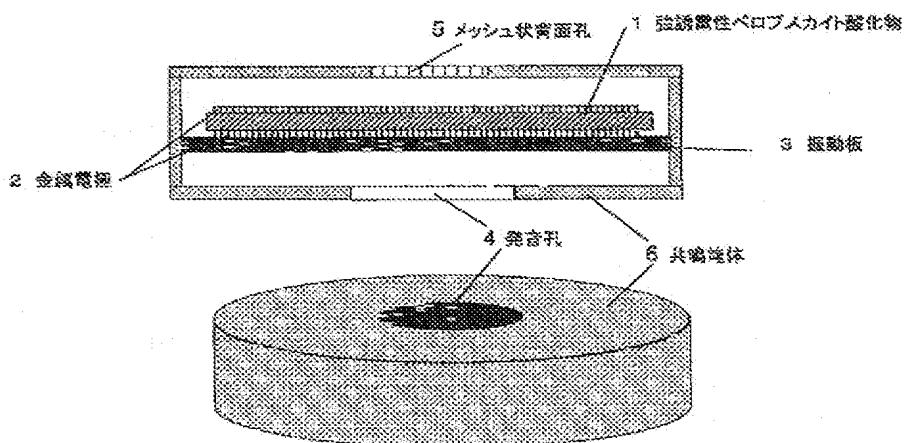
【図2】



【図4】

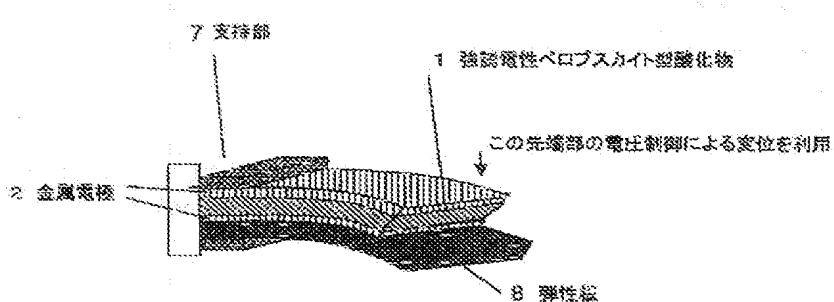


【図3】

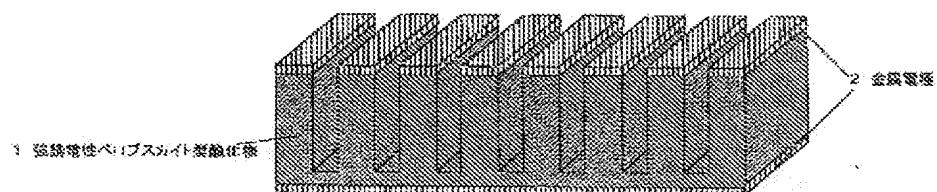


線は図示を省略

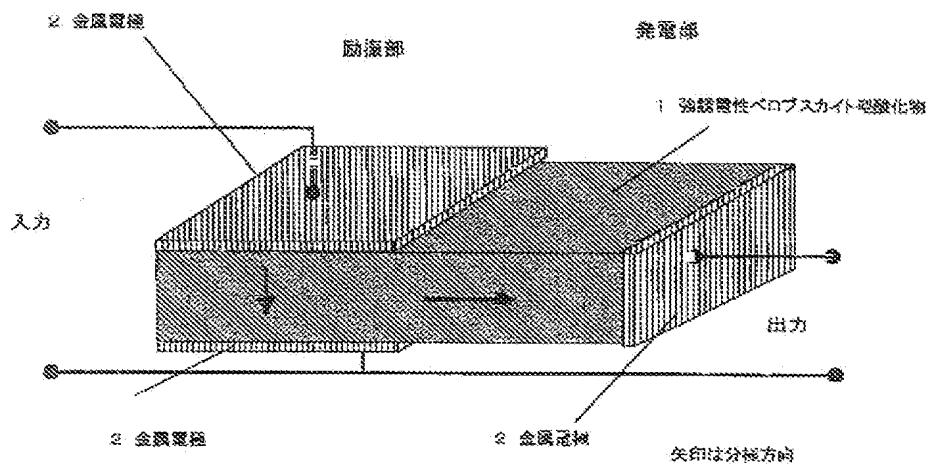
【図5】



【図6】



【図7】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-101161
(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl. H01L 41/22
B09B 3/00
H03H 3/02

(21)Application number : 10-270864 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 25.09.1998 (72)Inventor : OMOTE ATSUSHI KUWATA JUN

(54) SEPARATION AND RECOVERY OF ELECTRONIC DEVICE USING LEAD- CONTAINING PIEZOELECTRIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the separation and recovery of an electronic device by a method wherein a process, wherein the device is put in an organic solvent to dry the device and thereafter, the device is exposed to a high-temperature atmosphere and lastly, the device is put in an acid, is used.

SOLUTION: An electronic device using a lead-containing piezoelectric material is put in an organic solvent and after a packaging resin is dissolved with the organic solvent, the device is dried to expose the device to a high- temperature atmosphere. The left organic compound is subjected to oxidative destruction and at the same time, inorganic compounds being used as the aim at adhesion, such as glass frit and a solder in a silver baking electrode, are fused to remove the inorganic compounds and to contrive to take off an adhesive substance from the device. Lastly, the lead-containing piezoelectric material and the electrode only are put in an nitric acid to dissolved the material and the electrode to recover the material and the electrode separately from each other. Thereby, the reuse of the materials, such as the organic substance and the metallic electrode, is facilitated.

【請求項】 * * * * *
【請求項】 * * * * *
【請求項】 * * * * *
【請求項】 * * * * *

* NOTICES *

JPB and WIPO are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Separation and a recovery method supplying to an organic solvent in the first place, being exposed to an after-desisication high temperature atmosphere in an electron device using piezoelectric material containing lead, and collecting by separating an electron device using a process finally supplied to acid.

[Claim 2] Separation and a recovery method of an electron device using piezoelectric material containing the lead according to claim 1, wherein an organic solvent includes at least one kind of the 2nd sort organic solvent.

[Claim 3] Separation and a recovery method of an electron device using piezoelectric material containing the lead according to claim 1 or 2 characterized by using an ultrasonic wave at the time of an organic solvent injection.

[Claim 4] Separation and a recovery method of an electron device using piezoelectric material containing Claim 1 to which temperature of a high temperature atmosphere is characterized by being 800 degrees or less 300 degrees or more, or lead given in 2 or 3.

[Claim 5] Separation and a recovery method of an electron device using piezoelectric material containing the lead according to claim 1, 2, 3, or 4, wherein acid is sulfuric acid, nitric acid, and acid containing at least one of chlorides.

[Claim 6] Lead, Separation and a recovery method of an electron device using piezoelectric material containing lead given in Claim 1, wherein electron devices using included piezoelectric material are a piezoelectric transducer, a sounding bath, a voice detection machine, a ceramics filter, an actuator, and a piezoelectric transformer, 2, or 3, or 4 or 5.

[Claim 7] Separation and a recovery method including a process of disassembling a polymer material using supercritical fluid using water, in separation and a recovery method of an electron device using piezoelectric material containing lead.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPB and IPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the words which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] Field of the Invention)[This invention relates to separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing lead.

[0002] Description of the Prior Art]From the former, many electron devices using piezoelectric material are used as an electron device of a cellular phone or a computer. Specifically, they are a piezoelectric transducer, a sounding body, a voice detection machine, a ceramics filter, an actuator, a piezoelectric transformer, etc. Most piezoelectric material used for these electron devices is the piezoelectric material containing lead, and it is characterized by having a perovskite structure.

[0003] It is a fact of the wisdom of the many that the history is especially old and PZT which is the mixed stock of lead zirconate (PbZrO_3) and lead titanate (PbTiO_3) shows very high piezoelectric property.

The compound perovskite type oxide was further mixed as the 3rd constituent, or the additive was newly added, research and development were done in the form corresponding to each device use, and improvement in much more characteristic has been achieved until PZT continues up to now.

[0004] As a result, when the piezoelectric material containing lead is compared with other piezoelectric material, the actual condition is used as optimal material that is continuing maintaining the predominance of the clear characteristic still now, and is [the predominance] indispensable to the above-mentioned electron device.

[0005] An environmental problem is taken up globally on the other hand in recent years, and the regulation on the environmental hormone represented by dioxin and regulation of the substance containing halogen (mainly chlorine) used as a source of release are severe. The actual condition is that the research and development and product development which considered environment towards the 21st century -- development of alternative chlorofluorocarbon progresses quickly also to the chlorofluorocarbon which destroys an ozone layer -- are demanded.

[0006] The lead compound is contained in the electron device by which normal use is carried out as mentioned above.

[0007] [Problem(s) to be Solved by the Invention]As opposed to the request to the electron device using the piezoelectric material in which this invention contains lead for the purpose of correspondence to an environmental problem in recent years, it is boiling as usual the material which makes it possible to perform separate recovery of an electron device easily, and has high piezoelectric property and high-reliability, and destroying easy separation and recovery method like about an electrode material and sheath resin usable, then simultaneous.

[0008] [Means for Solving the Problem]In an electron device using piezoelectric material in which this invention contains lead in order to solve this SUBJECT, it supplies to an organic solvent in the first place, is exposed to an after-desiccation high temperature atmosphere, and is characterized by using a process finally supplied to acid separate recovery is easily made possible also about an electrode material and sheath resin which boils as usual material which has high piezoelectric property and higher reliability, and contributes an electron device usable, then simultaneous, and it contributes also

to reduction of industrial waste.

[0009]

Embodiment of the invention]Separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing the lead according to claim 1 are supplied to an organic solvent in the first place, and is exposed to an after-desiccation high temperature atmosphere, and it collects by separating an electron device using the continuous process finally supplied to acid.

[0010] The separate recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing the lead according to claim 1, as for separation and the recovery method according to claim 2, an organic solvent includes at least one kind of the 2nd sort organic solvent.

[0011] [In separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing the lead according to claim 1 or 2, an ultrasonic wave is used for separation and the recovery method according to claim 3 at the time of an organic solvent injection.

[0012] In separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing Claim 1 or lead given in 2 or 3, separation and the recovery method of the electron device according to claim 4 are characterized by the temperature of a high temperature atmosphere being 300 degrees [800 / or less] or more.

[0013] In separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing the lead according to claim 5 are characterized by acid being sulfuric acid, citric acid, and acetic acid containing at least one of chlorides.

[0014] Separation and the recovery method of the electron device according to claim 6, in separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing lead given in Claim 1, 2 or 3, or 4 or 5, it is characterized by the electron devices using the piezoelectric material containing lead being a piezoelectric transducer, a sounding body, a voice detection machine, a ceramics filter, an actuator, and a piezoelectric transformer.

[0015] In separation and the recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing lead, separation and the recovery method of the electron device according to claim 7 include the process of disassembling a polymer material using the supercritical fluid using water.

[0016] The flow chart in working example of this invention is shown in drawing 1. As separation and a recovery method of the electron device using the piezoelectric material containing lead, it supplies to an organic solvent in the first place, and is exposed to an after-desiccation high temperature atmosphere, and the continuous process finally supplied to acid is used.

[0017] Drawing 2 is a phase diagram of the ferroelectric-perovskite type oxide which is one of the piezoelectric material of this invention. Here a ferroelectric-perovskite type oxide (1), Lead titanate (chemical formula PbTiO_3) hereinafter -- PT -- omitting -- a doped piezoelectric material is obtained by using the constituent of lead zirconate (chemical formula PbZrO_3) is henceforth abbreviated to PZT, and magnesium lead niobate (chemical formula $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) is henceforth abbreviated to PMN) as a ferroelectric-perovskite type multiple oxide.

[0018] What is called a PZT system is expressed with the empirical formula of xPT-(1-x)PZ , and in x , the boundary of the phase of a pyramidal quadratic system and a rhombohedral system exists in the range of 0.42 to 0.48. The piezoelectric material shown in drawing 2 is the material of the ternary system which added PMN to this. It is expressed with the empirical formula of $\text{xPT-yPZ-(1-x-y)PMN}$, and denotes in detail (For example, B3D pages -- 635 pages of J. American Ceramic Society Vol.40 No.12 by Ochiai and others). When $1-x-y$ is expressed with z , it is the piezoelectric material which has the piezoelectric property near 3 importance shown by $= (\text{K}375, \text{G}125, \text{Q}4375)$ as shown in the phase diagram of drawing 2. (x, y, z).

[0019] In order to aim at improvement and improvement of the characteristic of PZT system, material besides the above, the material of various ternary systems is generally known. Other elements (Ba, Sr, etc.) replace various kinds of additive agents and lead in part for the same purpose, and it is applied to various electron devices now.

[0020] Improvement in the characteristic and the device of a process are achieved by prolonged research and development, and the electron device using these is becoming structure with more complicated electrode configuration, attachment of a lead, exterior, etc. Therefore, separation and recovery of these electron devices have become difficult, and it is processed as industrial waste now.

[0021] As the separate recovery method of these electron devices, this invention is supplied to an organic solvent and, thereby, dissolves organic compounds, such as sheath resin, in the first place. Although this organic solvent exists variably, the organic solvent used typically is provided in the 3rd sort with a sort [1st] or sort [2nd] in Ordinance on the Prevention of Organic Solvent Poisoning. In this, the 1st sort organic solvent contains chromium and bromine. It is thought that the 3rd sort organic solvent is not suitable as what is petroleum and an inflammability and volatility use in large quantities [it is high and] to industrial use.

[0022] Then, the 2nd sort organic solvent with comparatively few environmental impacts whose inflammability and volatility is also comparatively small is used for the organic solvent used by this invention. It is desirable to check a priori what dissolves a desired organic compound easily for a short time, and to choose it in selection. The dissolution in a short time is attained by using an ultrasonic wave for an organic solvent at the time of an infection.

[0023] As the second process, by an organic solvent, after dissolving sheath resin, it dries and this invention is exposed to a high temperature atmosphere. This is fusing inorganic compounds currently used for the purpose of adhesion, such as glass frit, solder, etc. in a silver baking electrode, at the same time it carries out oxidative degradation of the remaining organic compound, and aims at removing removal and the bonded objects of an inorganic compound (lead etc.) from a device.

[0024] Many have the melting point in 300 to 800 degrees so that it may fuse at the elevated temperature included in a device and the inorganic compound shining at adhesion may mainly be represented by solder or glass frit. Above 800 **, in order that much metal may cause oxidation reaction, it is thought that what has the melting point in 300-800 ** is used. The exposure of the high temperature atmosphere of the second process of this invention can acquire effect sufficient by setting it as a 300-800 ** temperature requirement from this Reason.

[0025] Finally the separate recovery method of this invention is supplied to acid. Where the second process is ended, the electron device serves as the piezoelectric material and the electrode (mainly silver) containing lead. If this is supplied to nitric acid, silver will turn into silver nitrate and will dissolve into acid. By choosing the optimal, the electrode of other materials can dissolve acid similarly. The acid used for these aims at dissolving an electrode, and it is necessary to include at least one kind of strong acid (sulfuric acid, chloride, nitric acid). Since piezoelectric material does not dissolve in acid at all, piezoelectric material and an electrode are easily possible for separation and recovery by supplying to **.

[0026] By using these continuous processes, separate recovery of the organic compound is carried out in the form dissolved in the organic solvent, separate recovery of a lead or the *ssider* is carried out in a high temperature atmosphere, and separate recovery of the metallized electrode is carried out in the state where it dissolved in acid. Since only the piezoelectric material containing lead remains eventually, separate recovery material independent [containing lead] becomes possible. As a result, simultaneously with reduction of the present industrial waste, since an organic matter, a metal electrode, piezoelectric material, etc. are independently recoverable, reuse of each material becomes possible easily.

[0027] Supercritical fluid maintains a substance more than critical temperature, and says the state where it pressurized near the critical pressure. At this time, it is possible to adjust the solubility of the sample in supercritical fluid by adjusting a pressure, i.e. the density of a substance. Although this character was applied to supercritical fluid chromatography, we tried application in this process for the decomposition effect of these organic materials. The supercritical fluid can use not only an organic solvent but hydrocarbon, such as carbon dioxide and pentane, etc. We are observing most the water which does not have influence by environment among various supercritical fluid at supercritical fluid, and the separate recovery of an electron devices of them becomes possible, without completely using an organic solvent by using this.

[0028] Hereafter, working example of this invention is described. This effect of the invention is not limited to the separate recovery method of an electron device given in working example.

[0029] (Working example 1) An example of the sounding body in working example of this invention was shown in drawing 2.

[0030] A sounding body has the structure which has arranged the piezoelectric transducer in the case

of an organic compound (usually high molecular compound) or metal. A piezoelectric transducer provides an electrode in both sides of piezoelectric material, and has an easy structure stuck on the metal plate.

[0031] Separate recovery was performed for the sounding body of metal casing using the separate recovery method of this invention among these sounding bodies.

[0032] First, as the first process, the tetrahydrofuran was used for the organic solvent and the sounding body was supplied for 5 minutes in the ultrasonic wave. At this time, the adhesives which have pasted up covering of a lead, the adhesives of a piezoelectric transducer and a metal plate, and a piezoelectric transducer on the case dissolved with the solvent.

[0033] After taking out the sounding body next and performing desiccation at 30 ** for 30 minutes, it supplied to a 400 ** high temperature atmosphere. Since the solder between a lead and a piezoelectric transducer dissolved at this time, the lead was able to be removed easily.

[0034] Finally this sounding body was taken out of the elevated temperature, and after cooling, it carried out for the purpose of the dissolution of a silver electrode, and supplied to nitric acid. Since only silver turned into silver nitrate and dissolved when supplied for 30 minutes, only piezoelectric material was collected independently.

[0035] (Working example 2) An example of the bimorph type actuator in working example of this invention was shown in drawing 4. Basic constitution is the form which laminated the piezoelectric element, and is made into the structure where a piezoelectric transducer is supported by one or more points, and voice vibration can be detected.

[0036] Only the piezoelectric material containing lead was independently collected to the bimorph type actuator using the process of this invention. When the organic solvent, the high temperature atmosphere, and acid which are shown in (Table 1) in process of its it were used, recovery of piezoelectric material was easily possible.

[0037]

[Table 1]

	300°C	350°C	400°C	450°C
Lead	3.0%	3.5%	4.0%	4.5%
Solder	0.5%	0.7%	0.9%	1.2%
Glass	5.0%	6.0%	6.5%	7.0%
Resin	1.0%	1.2%	1.5%	2.0%
Others	1.0%	1.2%	1.5%	2.0%

[0038] (Working example 3) An example of the lamination type actuator of an elastic plate and a piezoelectric element was shown in drawing 5. It is made the structure which a part is supported like drawing 5, and can detect voice vibration.

[0039] Only the piezoelectric material containing lead was independently collected to the lamination type actuator of an elastic plate and a piezoelectric element using the process of this invention. When the organic solvent, the high temperature atmosphere, and acid which are shown in (Table 1) in process of its it were used, recovery of piezoelectric material was easily possible.

(Working example 4) An example of the array structure of the ultrasound probe in working example of this invention was shown in drawing 6.

[0040] Only the piezoelectric material containing lead was independently collected to the array of an ultrasound probe using the process of this invention. When the organic solvent, the high temperature atmosphere, and acid which are shown in (Table 1) in process of its it were used, it became recoverable [piezoelectric material] easily.

(Working example 5) An example of the piezoelectric transformer was shown in drawing 7.

[0041] Only the piezoelectric material containing lead was independently collected to the piezoelectric transformer using the process of this invention. When the organic solvent, the high temperature atmosphere, and acid which are shown in (Table 1) in process of its it were used, it became recoverable [piezoelectric material] easily.

[0042] (Working example 6) Separate recovery of the same sounding body as working example 1 was performed using the supercritical fluid which uses water next.

[0043] First, the sounding body was supplied to water, 500 atmospheres or more were pressurized and this was made into supercritical fluid. When held for 30 minutes in this state, the adhesives which have pasted up covering of a lead, the adhesives of a piezoelectric transducer and a metal plate, and

a piezoelectric transducer on the case dissolved by supercritical fluid.

[0044] Dissociation for 30 minutes was performed at 80 °C like working example 1 after decompressing this, and the solder between a lead and a piezoelectric transducer dissolved by 450 wt % high temperature atmosphere injection. At this time, the lead was able to be removed easily.

[0045] Finally this sounding body was taken out out of the elevated temperature, and it supplied to nitric acid after cooling. Since only silver turned into silver nitrate and dissolved when supplied for 30 minutes, only piezoelectric material was collected independently.

[0046] Thus, by using supercritical fluid, it became possible to perform separate recovery of an electron device easily, without using an organic solvent at all.

[0047]

Effect of the invention [In the electron device using the piezoelectric material containing lead, this invention is supplied to an organic solvent in the first place. By being the separation and the recovery method being exposed to an after-deaccretion high temperature atmosphere, and collecting by separating an electron device using the process finally supplied to acid and using these continuous processes. The organic compound in a device is dissolved and separated by this organic solvent, separate recovery of a lead or the solder is carried out from a device in a high temperature atmosphere, and separate recovery of the melted electrode is carried out in the state where it is dissolved in acid.

[0048] Since only the piezoelectric material containing lead remains eventually, separate recovery material independent [Containing lead] is possible. According to this invention, simultaneously with reduction of the present industrial waste, reuse of materials, such as an organic matter and a metal electrode, becomes possible easily.

[0049] In the bottom described in working example, the effect of this invention is not limited to a solvent, a high temperature atmosphere, and acid & twists and not being limited to a piezoelectric transducer, a sounding body, the object for ultrasonic sensors, and an actuator does not have an electron device, either, also until it says it. For example, it can use for the piezoelectric element of a voice detection machine, or the object for acceleration detectors and a ceramics filter.

[Translation done.]

* NOTICES *

JR and WWT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1] The figure showing how to carry out separate recovery of the lead.

Drawing 2] The phase diagram of T-Z-PMN

Drawing 3] The schematic diagram of a sounding body and a receiver

Drawing 4] A bimorph type actuator or an acceleration sensor schematic diagram

Drawing 5] A lamination type actuator or an acceleration sensor schematic diagram

Drawing 6] The schematic diagram of ultrasound probe array structure

Drawing 7] The schematic diagram of a piezoelectric transformer

[Description of Notations]

1. Ferroelectric perovskite type oxide
2. Metal electrode
3. Diaphragm
4. Pronunciation hole
5. Mesh state mesh hole
6. Resonance case
7. Supporter
8. Elastic body

[Translation date.]

